

DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE ZnS Y CdS EN LA DEGRADACIÓN DE CIANUROS

LAURA GARCÍA, ISABEL SAÉNZ, IDALIA GÓMEZ

Laboratorio de Materiales I, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás, México

Resumen

El presente trabajo muestra los resultados del estudio de la actividad fotocatalítica del ZnS y CdS en la degradación de cianuros, evaluando los efectos de cambio en morfología, área superficial específica y estabilidad en el sistema. Los análisis por difracción de rayos X, espectroscopias de FTIR, UV-Vis y AA, así como los análisis texturales y microestructurales, indican que bajo las condiciones de radiación de 365 nm y concentraciones de hasta 20 ppm de CN⁻ el ZnS es más inestable que el CdS, presentando un proceso de aglomeración. Así mismo, el CdS muestra una mayor actividad fotocatalítica en la degradación de cianuros en una concentración de 20 ppm.

1. Introducción

Uno de los problemas con que cuenta la sociedad es el alto grado de contaminación en agua debido a la presencia de compuestos sumamente tóxicos con una alta resistencia a la degradación, entre los cuales se encuentran los cianuros.

Los métodos tradicionales de separación consisten básicamente en transferir la sustancia tóxica de una corriente a otra, por lo cual el problema persiste. Los métodos de remediación buscan por su parte degradar estas sustancias y transformarlas en otras no tóxicas o menos tóxicas.

Por lo que se han desarrollado nuevas tecnologías de purificación, que toman en cuenta la naturaleza y las propiedades fisicoquímicas de las aguas o efluentes a tratar [1].

Las Tecnologías Avanzadas de Oxidación (TAO's), pueden aplicarse a la remediación y destoxificación en pequeña o mediana escala, se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes [2-6].

Dentro de las TAO's se encuentra la fotocatálisis heterogénea, cuyo principio se basa en la física de semiconductores, cuando es iluminado con fotones de energía igual o mayor que la energía de banda prohibida (E_g). Siendo el TiO_2 el compuesto más utilizado en la degradación de compuestos orgánicos [7-9]. El ZnS tiene una E_g parecida al del TiO_2 (3.2 eV), entonces se requiere longitudes de onda menores que 400 nm para su activación [10], lo contrario ocurre para el CdS ya que tiene una E_g menor al del TiO_2 , por lo cual se puede activar con longitudes de onda incluso mayores de 400 nm, es decir en la región del visible.

En este trabajo se presentan los resultados del estudio para la determinación de la actividad fotocatalítica del CdS y ZnS en la degradación de cianuros, esto bajo una radiación ultravioleta de 365 nm. El CdS y ZnS utilizados se sintetizaron por el método de coprecipitación. También se muestran los cambios texturales y microtexturales que presentaron los semiconductores debido al sistema químico utilizado.

2. Parte Experimental

2.1 Síntesis del CdS

Se prepara una disolución de tioacetamida con 2.6 g en 100 mL de agua destilada en un vaso de precipitados de 250 mL, por otro lado una disolución de cloruro de cadmio con 6.3 g en 200 mL de agua destilada. Las dos disoluciones se mezclan en un vaso de precipitados de 600 mL agitándose y añadiendo hidróxido de potasio en disolución hasta llegar a un pH de 9 para proporcionar el medio en que se lleve a cabo la reacción.

2.2 Síntesis del ZnS

Se prepara una disolución de sulfuro de sodio con 4.0 g en 100 mL de agua destilada en un vaso de precipitados de 250 mL, por otro lado una disolución de cloruro de zinc con 7.0 g en 200 mL de agua destilada. Las dos disoluciones se mezclan en un vaso de precipitado de 600 mL agitándose y añadiendo hidróxido de potasio en disolución hasta llegar a un pH de 9 para proporcionar así el medio en que se lleva a cabo la reacción. A los compuestos sintetizados se le aplican procesos de decantado, lavado con agua destilada y secado a temperatura ambiente.



2.3 Caracterización

Los semiconductores sintetizados se caracterizaron por diversas técnicas analíticas. La difracción de rayos-X (DRX) se llevó a cabo en un difractómetro Siemens D5000 utilizando radiación Cu K α ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$) la intensidad fue medida en el rango 2θ entre 5° y 90° con un paso de 0.05° . Las áreas superficiales específicas se determinaron en un aparato Quantachrome Autosorb-1 Automated Gas Sorption. Las imágenes de microscopía óptica se obtuvieron con el equipo Olympus BX60 acoplado a un software de análisis de imagen. Para la obtención de los espectros de FTIR se utilizó un espectrómetro Perkin Elmer modelo Paragon 1000PC. Los espectros de UV-Vis se realizaron en un espectrofotómetro Varian utilizando una esfera de integración.

2.4 Proceso fotocatalítico

Para llevar a cabo los experimentos de degradación se siguió un diseño de experimentos factorial 2^2 para cada semiconductor, ver tabla 1. Se trabajó a temperatura ambiente (25°C), agitación ultrasónica de 42 kHz de frecuencia, pH 12 y radiación ultravioleta de 365 nm de longitud de onda. En la tabla 2 se muestra el total de experimentos a realizar, así como las variables tomadas en cuenta para cada experimento.

Tabla 1. Diseño de experimentos.

Nivel/Variable	Concentración (ppm)	Tiempo (h)
Bajo	10	3
Alto	20	5

Tabla 2. Experimentos de degradación.

Exp	Catalizador	Concentración (ppm)	Tiempo (h)
1	ZnS	10	3
2	ZnS	20	3
3	ZnS	10	5
4	ZnS	20	5
5	CdS	10	3
6	CdS	20	3
7	CdS	10	5
8	CdS	20	5

Para llevar a cabo el proceso fotocatalítico se preparó una disolución de cianuro de la concentración a estudiar (10 y 20 ppm). La disolución fue preparada con un estándar de 1000 ppm y se aforó con NaOH 1.6 g/L para dar un pH de 12. La disolución se vierte en un vaso de precipitado de 600 mL y se le agrega 150 mg del catalizador. Se dispone homogenizar por 10 min en el ultrasonido, esto sin radiación ultravioleta. Después de homogenizar se toma una muestra al tiempo cero y se le hace incidir radiación ultravioleta de 365 nm de longitud, se toma muestra cada 30 minutos en tubos de ensayo de 13 x 100, estos se centrifugan por un tiempo de 10 minutos, se decantan y se depositan en un vaso de precipitado de 10 mL para su posterior medición. Por otro lado se preparan estándares de 5, 10, 15, 20 y 25 ppm para realizar la curva de calibración con un electrodo de ión selectivo a cianuro. Después de realizada la curva de calibración se procede a la medición de cianuros en las muestras, determinando así el porcentaje de degradación.

2.5 Análisis del licor madre y los sedimentos

Después de realizadas las degradaciones se analiza el licor madre por espectroscopía de absorción atómica (AAS), a los sedimentos se les hace un análisis textural (Autosorb), análisis microtextural (microscopía óptica) y FTIR, esto con la finalidad de determinar posibles cambios en los semiconductores debido al proceso fotocatalítico empleado.

3. Resultados y Discusión

En la figura 1a se muestra el difractograma del CdS sintetizado donde se observa que los picos principales concuerdan con el patrón de difracción del semiconductor, también se observa ruido en el espectro, lo cual indica que el tamaño de las partículas es relativamente pequeño y que pueden existir partículas de escala nanométrica.

En la figura 1b se muestra el difractograma del ZnS sintetizado, en este se aprecia que sus picos principales concuerdan con el patrón de difracción del compuesto [11], también se aprecia ruido, lo cual indica que hay partículas de escala nanométrica.

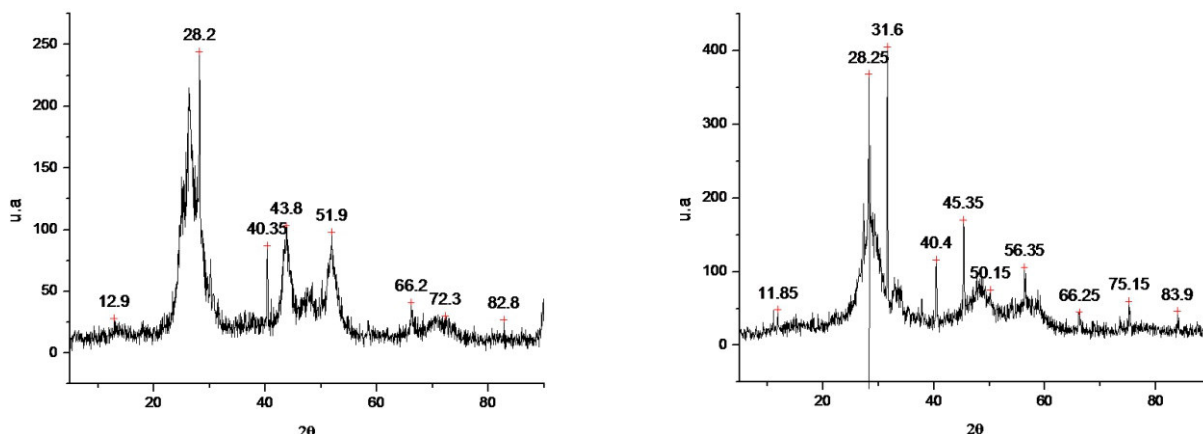


Figura 1. Difractograma de rayos-X del a) CdS y b) ZnS.

Dado que el objetivo de este trabajo es determinar la capacidad fotocatalítica de los semiconductores antes obtenidos, se realizaron análisis de espectros de UV-Vis para determinar la energía de banda prohibida (E_g) para cada uno, ya que los valores de E_g deben ser menores a la energía que se aplica. En la figura 2a se muestra el espectro de UV-Vis para el ZnS, donde se observa que el semiconductor absorbe longitudes de onda menores a 368 nm, teniendo un valor de E_g de 3.36 eV, por el contrario, en la figura 2b se muestra el espectro para el CdS, apreciándose que éste absorbe a longitudes de onda menores de 573 nm, mostrando un valor de E_g de 2.16 eV, por lo tanto ambos semiconductores pueden ser activados bajo radiación de luz ultravioleta de 365 nm.

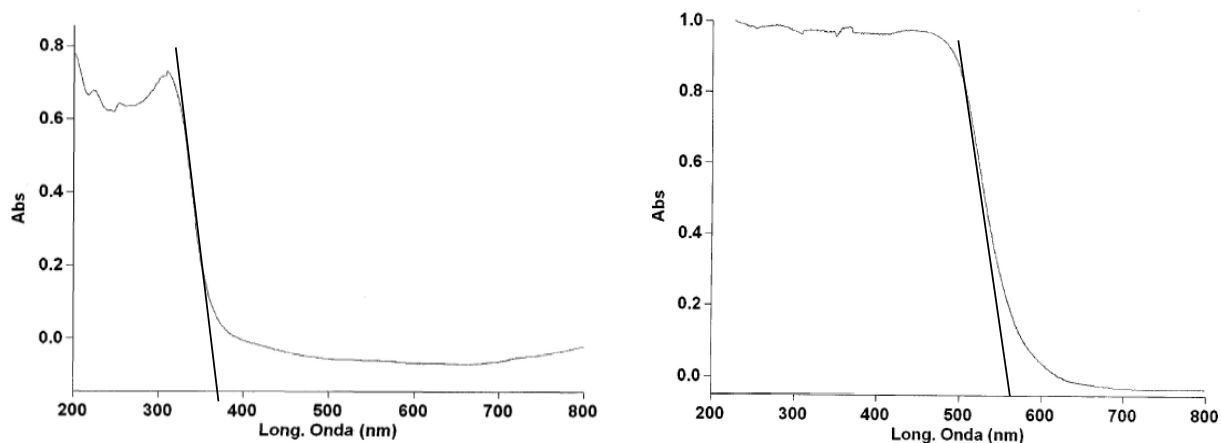


Figura 2. Espectro de UV-Vis del a) ZnS y b) CdS.

En la figura 3a se muestra la isoterma de adsorción obtenida para el CdS, obteniendo un área superficial específica de $74.75 \text{ m}^2/\text{g}$, ciclo de histéresis mostrado es angosto, lo cual indica una distribución del tamaño de poro estrecha, sin condensación capilar ni afinidad por el adsorbato. En la figura 3b se muestra la isoterma de adsorción obtenida para el ZnS, con un área superficial específica de $75.17 \text{ m}^2/\text{g}$, el ciclo de histéresis es menos angosto que para el CdS, lo cual indica que la distribución del tamaño de poro no es estrecha, muestra condensación capilar y afinidad por el adsorbato.

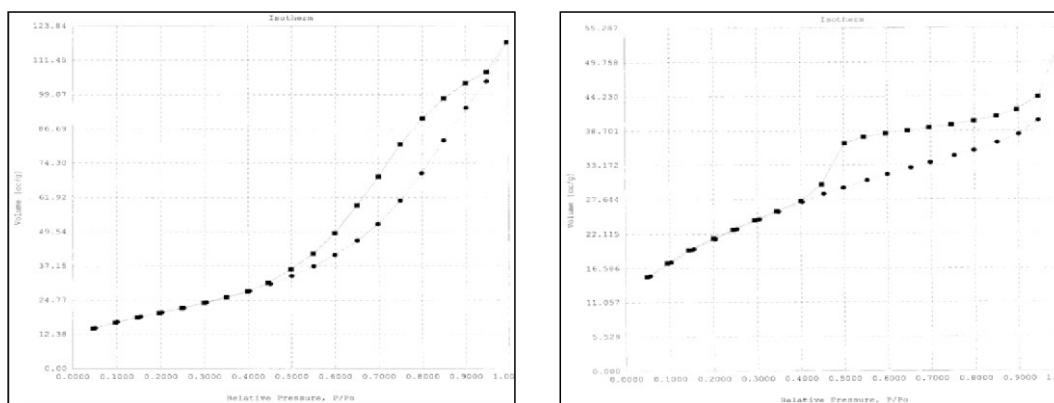


Figura 3. Isoterma de adsorción del a) CdS y b) ZnS.

Se obtuvieron micrografías de los semiconductores, en éstas se apreció tamaños de partícula disperso, siendo mayor en el ZnS en comparación con el CdS, esto se puede apreciar en las figuras 4a y 4b respectivamente.

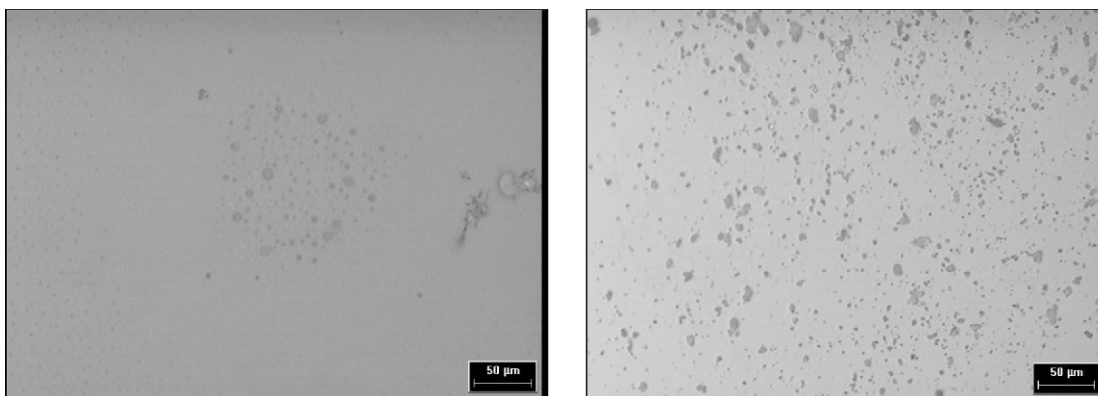


Figura 4. Micrografía del a) ZnS a 20X y b) CdS a 20X.

Además, se comprobó mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR) que no quedaron precursores en los semiconductores sintetizados, lo cual se muestra en las figuras 5a y 5b, para el CdS y ZnS respectivamente. En estos espectros se puede apreciar la ausencia de grupos funcionales de los precursores utilizados.

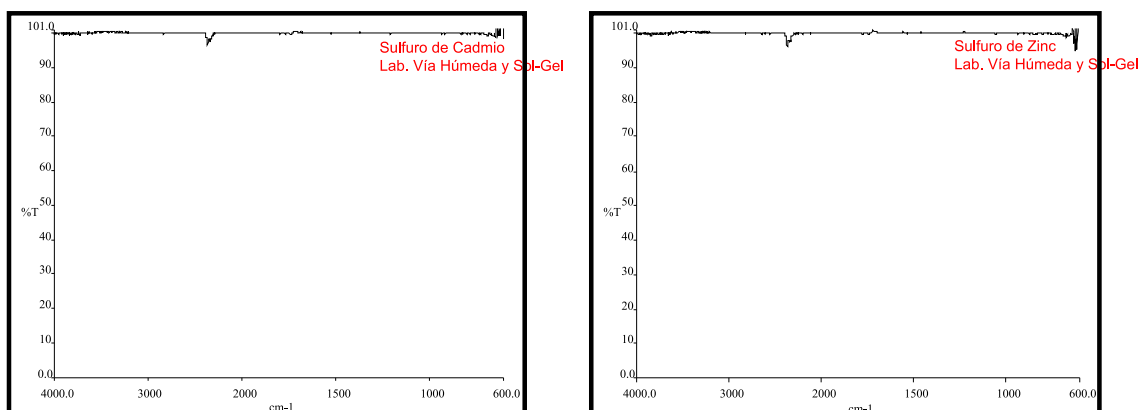


Figura 5. Espectro de FTIR para el a) CdS y b) ZnS.

En la tabla 3 se presentan los resultados obtenidos del proceso fotocatalítico, los cuales indican que para una concentración de 20 ppm de cianuro el CdS es el mejor fotocatalizador, pero para una concentración de 10 ppm el CdS y ZnS compiten ya que muestran un porcentaje significativamente similar de degradación.

Tabla 3. Resultados del proceso fotocatalítico.

No. Exp.	Catalizador	Concentración (ppm)	T (h)	Deg. %
1	ZnS	10	3	24.38
5	CdS	10	3	22.75
2	ZnS	20	3	10.10
6	CdS	20	3	23.88
3	ZnS	10	5	34.81
7	CdS	10	5	36.43
4	ZnS	20	5	29.70
8	CdS	20	5	50.84

Para explicar el comportamiento que presentan los semiconductores en el proceso fotocatalítico llevado a cabo en este trabajo, se realizó un análisis de textura en ambos semiconductores después de ser utilizados, éstos se muestran en la figura 6a y 6b, donde se observa que el área superficial específica disminuye considerablemente para ambos, aunque para el ZnS se observa una mayor disminución debido a que su afinidad por el adsorbato disminuye debido al medio del proceso fotocatalítico, lo cual hace que tienda más a aglomerarse, además, no muestra condensación capilar debido al proceso que se llevó a cabo. Para el CdS se muestra una disminución en su área superficial específica, aunque ésta no es tan drástica como lo fue para el ZnS, esto se debe a que el medio del proceso fotocatalítico no afecta tanto al semiconductor ya que su afinidad por el adsorbato aumenta respecto al CdS sin ser utilizado en el proceso.

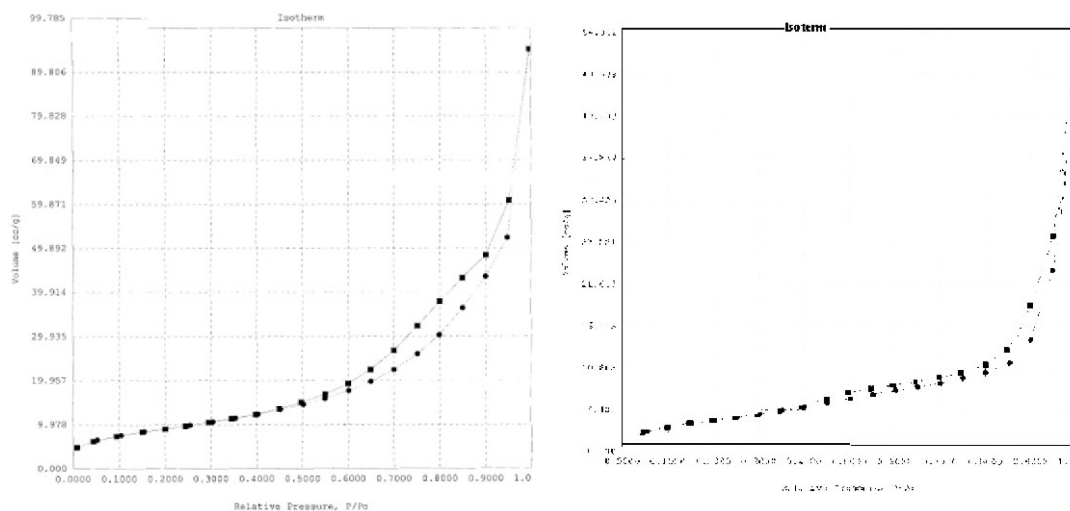


Figura 6. Isotherma de adsorción para el a) CdS utilizado y b) ZnS utilizado.

Para corroborar lo anterior se realizaron análisis por microscopía óptica. En las figuras 7a y 7b se muestran las micrografías obtenidas del CdS y ZnS respectivamente. En éstas se pueden apreciar fenómenos de aglomeración lo cual coincide con lo observado y discutido en las isothermas de adsorción.

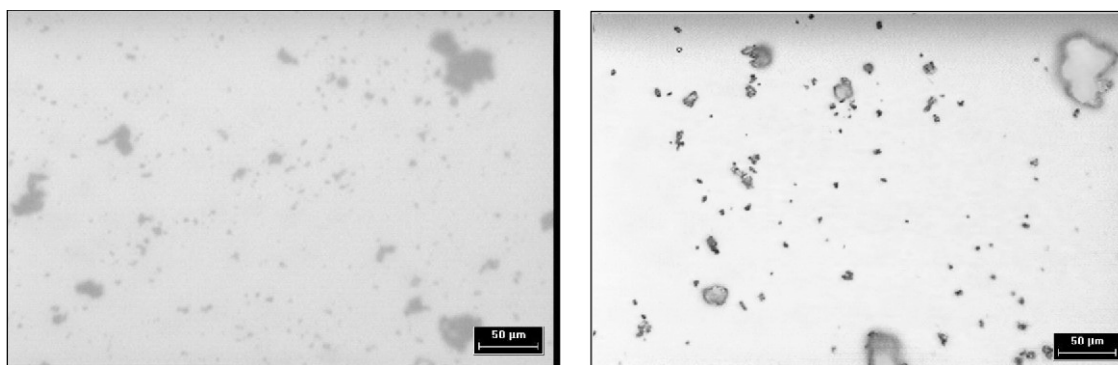


Figura 7. Micrografía óptica del a) CdS en un aumento de 20X y b) ZnS a 20X.

Con la finalidad de descartar que el proceso de aglomeración se deba a la fisisorción de grupos funcionales del medio utilizado, se realizaron análisis de FTIR de los semiconductores ya utilizados, en éstos se descartó la presencia de grupos adheridos, ver figura 8a y 8b para el ZnS y CdS respectivamente. También se realizó un análisis de espectroscopía de absorción atómica del licor madre con la finalidad de determinar la estabilidad de los semiconductores en el medio, encontrando una mayor inestabilidad en el ZnS en comparación al CdS, ya que se obtuvieron concentraciones de hasta 3.4 ppm y 0.36 ppm para el ZnS y CdS respectivamente.

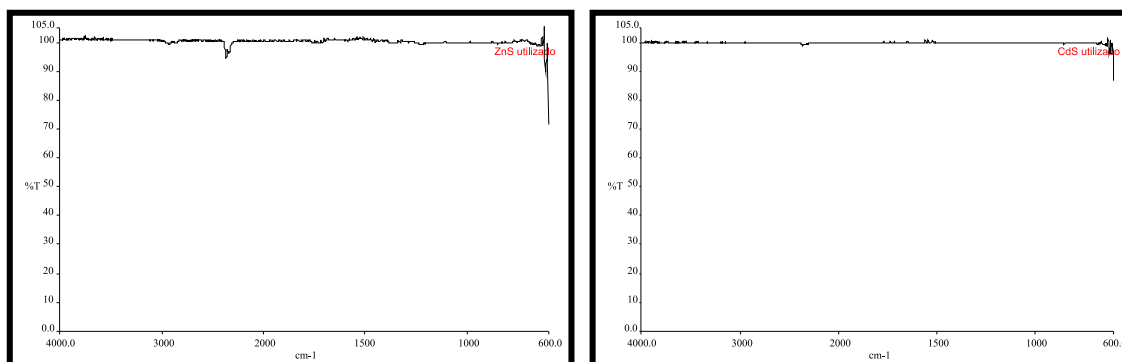


Figura 8. FTIR del a) ZnS utilizado y b) CdS utilizado

4. Conclusiones

A partir de los resultados se concluye que el CdS y el ZnS sintetizados en el laboratorio absorben a la longitud de onda de 365nm, donde la mayor actividad fotocatalítica la muestra el CdS a una concentración de 20ppm de cianuros. El ZnS se aglomera más que el CdS debido al medio del proceso. No se adhieren grupos CN⁻ al CdS y ZnS utilizados. El área superficial específica de ambos semiconductores cambia debido a procesos de aglomeración.

5. Agradecimientos

Al PAICYT por el apoyo económico para el desarrollo de esta línea de investigación. Así como a los laboratorios de Sol-Gel y Cerámica Tradicional de la Facultad de Ciencias Químicas de la U.A.N.L.

6. Referencias

- [1] "Water Treatment Handbook, Degremont", 6a Edición. Editorial Lavoisier Publishing, París (1991).
- [2] O. Legrini, E. Oliveros y A. M. Braun, *Chem. Rev.*, 93, 671-698 (1993).
- [3] C. P. Huang, Ch. Dong y Z. Tang, *Waste Management*, 13, 361-377 (1993).
- [4] US/EPA *Handbook of Advanced Photochemical Oxidation Processes*, EPA/625/R-98/004 (1998).
- [5] *The AOT Handbook*, Calgon Carbon Oxidation Technologies, Ontario (1996).
- [6] J. R. Bolton y S. R. Cater, "Aquatic and Surface Photochemistry", 467-490. G. R. Helz, R. G. Zepp y D. G. Crosby Editores. Lewis, Boca raton, FL, EEUU (1994).
- [7] Zhang, F., Zhao, J., Shen, T., Hidaka, H., Pelizzetti, E., and Serpone, N., *Appl. Catal. B* 15, 147 (1998).

- [8] Wu, G., Wu, T., Zhao, J., Hidaka, H., and Serpone, N., *Environ. Sci. Technol.* 33, 2081 (1999).
- [9] Lui, G., Li, X., Zhao, J., Horikoshi, S., and Hidaka, H., *J. Mol. Catal. A* 153, 221 (2000).
- [10] J. Hodak, C Quinteros, M.I: Litter, M:I y E. San Román, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92, 508 (1996).
- [11] Tuba Öznülüer, Ibrahim Erdogan, and Ümit Demir. *Langmuir* 22, 4415-4419 (2006).
- [12] Henglein, A. *Chem. Rev.* 1989, 89, 1861-1873.
- [13] Hengboyin, Yujiwada, Takayukikitamura and Shozoyanagid., *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35, 227-231.
- [14] Wenfeng Shangguan and Akira Yoshida., *J. Phys. Chem B* 2002, 12227-12230
- [15] David Malacara, Idalia Gómez y Laura García, *Memorias del Congreso Nacional de Química* 2005, Abril (2005).
- [16] Edison Pavas, Paola Andrea Camargo, Claudia Castro y Tomás Pineda, "Oxidación Fotocatalítica de Cianuro", (2005).

